

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

B 01 D 13/00

識別記号

庁内整理番号

C-8014-4D

④公開 昭和61年(1986)11月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 流体分離装置の保存方法

⑰特 願 昭60-92104

⑱出 願 昭60(1985)4月27日

⑲発 明 者 松 永 数 彦 大津市堅田2丁目1番C-203号

⑲発 明 者 仁 田 和 秀 大津市美空町1の3琵琶湖 美空第2団地2号棟

⑲出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

流体分離装置の保存方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) セルローズエステルからなる選択性透過膜で構成される流体分離装置を保存するに際し、流体分離装置内に10 $\mu$ m/以上かつ14000 $\mu$ m/以下、亜硫酸水素ナトリウムおよび0.5%以上かつ2.5%以下の多価アルコールを含む水溶液を流体分離装置の保存液として充填することを特徴とする流体分離装置の保存方法。

(2) アルカリ土類金属塩を更に添加した水溶液を用いる特許請求の範囲第(1)項記載の流体分離装置の保存方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、セルローズエステルからなる選択透過性の中空糸膜、スパイラル型膜、チューブ型膜等から構成される流体分離装置の性能を保持した状態で保存するための保存方法に関するもの

である。

(従来の技術)

従来のセルローズエステルからなる選択性透過膜で構成された流体分離装置を保存する方法として一般に0.1%以上かつ5%以下の濃度のホルマリンを含む水溶液を流体分離装置に充填する方法がとられている。0.1%以上かつ3%以下のホルマリンを使ったセルローズエステルからなる選択性透過膜で構成される流体分離装置の保存方法は流体分離装置の性能保持という面では非常に良い方法である。また、ホルマリンによる流体分離装置内の無菌性の保持という面でも、ホルマリンによる殺菌能力が十分に強力であるということから非常に優れた流体分離装置の保存剤である。しかしながら、同時に、流体分離装置内に充填されているホルマリンを水洗操作することにより、流体分離装置内から排除するには、ホルマリン濃度が低濃度になるまで洗浄しなければならないので、数時間乃至24時間という長い洗浄時間を必要とするという欠点を合わせて持っていた。

## ( 発明が解決しようとする問題点 )

本発明者らは、セルローズエステルからなる選択性透過膜の性能保持性が良く、かつ殺菌性を持った保存液で、流体分離装置を水洗により洗浄する時に排除効率性が良い流体分離装置の保存液について鋭意研究した結果、本発明に至った。

## ( 問題を解決するための手段 )

即ち、本発明は、セルローズエステルからなる選択性透過膜で構成される流体分離装置を保存するに際し、流体分離装置内に10  $\text{mg/l}$ 以上かつ14000  $\text{mg/l}$ 以下の亜硫酸水素ナトリウムおよび0.5 %以上かつ25 %以下の多価アルコール水溶液を流体分離装置の保存剤として流体分離装置内に充填する流体分離装置の保存方法である。

また、本発明の好適態様としてアルカリ土類金属塩を前記の亜硫酸水素ナトリウムおよび多価アルコールを含む保存液に更に添加することにより、選択性透過膜の膜性能の保持性を更に高めることができる。

セルローズエステルからなる選択性透過膜で構

成される流体分離装置の保存液として、多価アルコールを亜硫酸水素ナトリウムと混合せず、多価アルコール単独の水溶液を流体分離装置に充填する場合には多価アルコールによる殺菌効果が小さいために長期間保存すると流体分離装置内に細菌が繁殖する結果になる。セルローズエステルは特定の細菌の栄養源にもなりうることから、選択性透過膜が特定の細菌に蚕食され、選択性透過膜の膜性能が低下することもある。

本発明では亜硫酸水素ナトリウムと多価アルコールを混合した水溶液を使用することが必須である。

本発明では亜硫酸水素ナトリウムと多価アルコールを混合した水溶液を使用することが必須である。

本特許で用いる亜硫酸水素ナトリウムは重亜硫酸ナトリウムとも言われる。また、市販の亜硫酸水素ナトリウムには、一般にピロ亜硫酸ナトリウムが多く含まれており、ピロ亜硫酸ナトリウムも亜硫酸水素ナトリウムと同じ物質と本特許では考える。

また、多価アルコールとは、同一分子内に水酸基を2個以上もつアルコールをいう。二価アルコール、三価アルコール、グリセリン等が挙げられる。

また、本特許で言う流体分離装置とは、選択性透過膜（逆浸透膜、限外濾過膜、精密濾過膜等を含む）を主構成要素とする一般的に言うエレメントを意味すると同時に、エレメントおよび外筒等を構成要素とする一般に言うモジュールをも意味する。本特許で言う充填という語句は、浸漬と読み替えることができる。また流体分離装置内に保存剤を充填するということは、流体分離装置内の空間部に1 %乃至100 %の割合で充填することを意味する。モジュールを保存する方法として、水

を選択性分離膜により精製する装置等を停台する場合には、モジュールを装置に取付けた状態のまま保存することもある。この場合には、モジュールを含めた装置全体に本発明の保存液を充填させる。流体分離装置の性能保持という面では逆浸透膜の場合に高い塩除去率が要求されるので、本発明は逆浸透膜の保存に対し特に有効なものである。尚、本発明に係るセルローズエステルとはセルロースジアセテート、セルローストリアセテート、硝酸セルロース等が挙げられる。

## ( 発明の効果 )

セルローズエステルからなる選択性透過膜で構成される流体分離装置の保存液としては、選択性透過膜の膜性能の保持、殺菌性および保存剤の洗浄除去性が良いものが望まれる。本発明は前記の3つの特性を十分に満足したセルローズエステルからなる選択性透過膜の保存液であり、セルローズエステルからなる選択性透過膜で構成されるエレメントおよびモジュール等の流体分離装置の保管、運搬等の時に利用することができる。また、

セルローズエステルからなる前記のモジュールを組み込んだ水の精製装置、および海水またはカン水から飲料水または純水を製造するための装置を停台するときおよび装置を建設または改造してから運転するまでの間の選択性透過膜の効果的保存液として有効に使用することができる。

#### (実施例)

以下本発明の実施例を記載するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1 及び実施例 2

実施例および比較例として、セルローズトリアセテートからなる選択性透過膜により逆浸透膜を作製し、以下に記載する成分を含み水溶液を保存液として使用した場合の膜性能保持率、殺菌能力を第 1 表に示す。

膜性能保持率としては逆浸透膜を 1500 ppm 濃度、25℃、30 kg/cm<sup>2</sup>G で運転した時の塩除去率 [%] および水透過性能 [ml/Hr] を測定し、評価開始時の値と保存液に 1 ヶ月間浸漬した後、同様に測定した値の比率を示す。

第 1 表の結果から実施例 (No 1) は膜性能の保持率が良く、殺菌能力も高いことを示しているが、No 1 の比較例に示したように亜硫酸水素ナトリウム単独の場合には、十分な殺菌能力が得られず膜性能の保持率も低下している。

No 2 の比較例の場合には、グリセリンのみでは殺菌能力が全く無いばかりか、細菌によるセルローズエステル膜の蚕食が原因で FR 保持率が 100 % 以上になってしまった。この現象は、大巾な Rj 保持率の低下を伴うので膜性能は悪くなってしまう。

実施例の No 2 で示すようにアルカリ土類金属塩である  $MgCl_2$  を、実施例の No 1 の液に添加すると膜性能の保持率が実施例の No 1 の場合よりも更に良くなることがわかる。

#### 実施例 3

保存剤としてのグリセリンの添加は、セルローズエステルの選択透過性膜に対して使用される場合には、グリセリン自身の影響による膜性能の保持と亜硫酸水素ナトリウムが分解するのを防ぐこ

$$Rj \text{ 保持率} = \frac{1 \text{ ヶ月保存液に浸漬後の塩除去率} [\%]}{\text{評価開始時の塩除去率} [\%]} \times 100$$

$$FR \text{ 保持率} = \frac{1 \text{ ヶ月保存液に浸漬後の水透過水量} [ml/Hr]}{\text{評価開始時の水透過水量} [ml/Hr]} \times 100$$

殺菌能力は、大腸菌を指標菌として使用し評価開始時に流体分離装置内に約  $10^3$  個/ml の菌濃度になる様に充填液中に添加し、更に保存剤を添加してから 24 時間後の充填液中の菌濃度を初期の値との比率で示す。

$$\text{殺菌能力} = \left( 1 - \frac{24 \text{ 時間経過後の充填液中の菌濃度}}{\text{評価開始時の充填液中の菌濃度}} \right) \times 100$$

第 1 表

		保 存 液			Rj 保持率	FR 保持率	殺菌 能力
		亜硫酸水素ナトリウム濃度	グリセリン濃度	$MgCl_2$ 濃度			
実施例	1	2000 mg/L	20 %	0	99.0 %	99.5 %	100 %
	2	2000 mg/L	20 %	200 mg/L	99.9 %	100 %	100 %
比較例	1	2000 mg/L	0	0	94.0 %	95.0 %	35 %
	2	0	20 %	0	85.0 %	110 %	0

とにより亜硫酸水素ナトリウムの分解により保存剤の pH が下がり、これが原因でセルローズエステルが分解するという反応を防ぐという効果も合わせ持っている。そこで、第 2 表にセルローズエステルに対するグリセリン濃度と亜硫酸水素ナトリウム濃度の保持率との関係を示す。

$$\left( \frac{\text{亜硫酸水素ナトリウム}}{\text{濃度の保持率}} \right) = \frac{\left( \frac{1 \text{ ヶ月保存後の亜硫酸水素ナトリウム濃度}}{\text{ナトリウム濃度}} \right)}{\left( \frac{\text{初期の亜硫酸水素ナトリウム濃度}}{\text{濃度}} \right)} \times 100$$

第 2 表  
(但し、初期の亜硫酸水素ナトリウム濃度は 2000 mg/L)

グリセリン添加濃度	亜硫酸水素ナトリウム濃度の保持率
0 %	16 %
1 %	82 %
5 %	95 %
10 %	95 %
20 %	96 %

第 2 表からわかるように亜硫酸水素ナトリウムとグリセリンとの混合液等では、グリセリン濃度が 0.5 % 未満では亜硫酸水素ナトリウムの保持率

が悪く、またこの時のpHが3以下になるのでセルローズエステルからなる選択性分離膜の保存剤としては適さない。また、グリセリンの濃度が25%を越えるとグリセリンの保存剤中での分散が悪いので適さない。

#### 実施例4

第3表にセルローズエステルに対する亜硫酸水素ナトリウム濃度と殺菌能力との関係を示す。第3表の比較テストでは保存液中に10%のグリセリンを添加した状態で行なった。ここで言う殺菌能力の意味およびテスト法は第1表の場合と同じである。

第 3 表

保存液中の亜硫酸水素ナトリウム濃度	保存液の殺菌能力
0 mg/ℓ	0 %
5 mg/ℓ	5 %
50 mg/ℓ	85 %
500 mg/ℓ	100 %
2000 mg/ℓ	100 %
10000 mg/ℓ	100 %

第 4 表

	測 定 項 目	時 間
実施例5	亜硫酸水素ナトリウム濃度が2mg/ℓ未満になるまでの所要時間	8 min
	グリセリン濃度が10mg/ℓ未満になるまでの所要時間	15 min
比較例3	ホルマリン濃度が0.2mg/ℓ未満になるまでの所要時間	150 min

実施例5は亜硫酸水素ナトリウムを2000mg/ℓおよびグリセリンを20%含む水溶液を保存液として使用した。

また、比較例3は1mg/ℓのホルマリン水溶液を保存液として使用した。

第4表から、実施例5の方が比較例3よりも水洗洗浄による保存剤の排除性がはるかに優れていることがわかる。

第3表の結果から、保存液中の亜硫酸水素ナトリウム濃度が5mg/ℓ以下の場合には保存液による殺菌能力が著しく低下することがわかる。また、保存液中の亜硫酸水素ナトリウム濃度が14000mg/ℓを越えると亜硫酸水素ナトリウムが分解して発生する亜硫酸ガスの臭いが強くなり取り扱いが難しくなる。

#### 実施例5

第4表に本発明による保存液の水洗による洗浄除去性を1%ホルマリンを使用した場合と比較して示す。

この洗浄テストは、セルローズトリアセテートからなる選択性透過膜により逆浸透膜を作成し、流体分離装置に組み込み、この流体分離装置に保存液を前もって充填した後、流体分離装置を水洗洗浄した時に流体分離装置の排出口から出てくる液をサンプリングして、亜硫酸水素ナトリウムの濃度またはホルマリンの濃度を測定した。そして各々の濃度が一定値以下になるまでの所要時間を測定した。